

**Formes de courbes en résonance
paramagnétique électronique
dans des champs très faibles**

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Roland BEELER
de Schänis (St-Gall)

Thèse N° 1268

GENÈVE
IMPRIMERIE ALBERT KUNDIG
1957

UNIVERSITÉ DE GENÈVE — FACULTÉ DES SCIENCES

INSTITUT DE PHYSIQUE

PROFESSEUR: R.-C. EXTERMANN

**Formes de courbes en résonance
paramagnétique électronique
dans des champs très faibles**

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Roland BEELER

de Schänis (St-Gall)

Thèse N° 1268



GENÈVE

IMPRIMERIE ALBERT KUNDIG

1957

UNIVERSITÉ DE GENÈVE

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences, sur le préavis de M. le professeur Richard-C. Extermann, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 10 juillet 1957

Le Doyen :

Fernand CHODAT

Thèse n° 1268

Tirage à part des *Archives des Sciences*

Vol. 10, fasc. 2. — 1957

FORMES DE L'ART
EN RÉVOLUTION PARMI LES
LES THÉORIE DES DES
VIES ÉLÉMENT

PAR M. DE

DÉDIÉ A MES PARENTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

FORMES DE COURBES EN RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE DANS DES CHAMPS TRÈS FAIBLES

PAR

Roland BEELER

(Avec 21 fig.)

Résumé.

Ce travail a pour but l'étude de la forme des courbes d'absorption et de dispersion en résonance paramagnétique électronique en champs faibles. Dans une première partie nous vérifions que le formalisme de Bloch et les développements qu'il a appelés sont bien applicables si le champ de résonance est beaucoup plus grand que la largeur de raie. Le dispositif d'excitation haute fréquence et de détection du signal est un auto-oscillateur du type transitron. L'apparition de battements en passage rapide et la forme des courbes d'absorption conduit comme prévu aux courbes connues et explicables par la théorie de Bloch.

Dans la deuxième partie nous avons vérifié les équations proposées par Garstens et Kaplan. Le calcul permet de prévoir pour l'axe perpendiculaire au champ directeur et à l'axe d'émission haute fréquence des déformations notables des courbes d'absorption et de dispersion si le champ de résonance est de l'ordre de la largeur de raie. Nous avons donc relevé ces courbes avec un dispositif de Bloch. La substance utilisée est du sodium en solution dans l'ammoniac; la largeur de raie est de l'ordre de $25 \cdot 10^{-7}$ Vs/m². Cette faible largeur de raie a permis de vérifier les équations de Garstens pour des champs de résonance faibles (de l'ordre de $3 \cdot 10^{-6}$ Vs/m²). D'autre part, nous avons vérifié que le terme de saturation jouait bien le rôle qui lui est assigné par la théorie.

PREMIÈRE PARTIE

BATTEMENTS EN RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE ET FORME DE COURBE EN CHAMP FORT

INTRODUCTION

L'étude de la résonance magnétique nucléaire et électronique dans des champs de plus en plus faibles fait partie depuis plusieurs années du programme de recherche de nos laboratoires. Plusieurs dispositifs ont été construits, permettant d'étudier ces phénomènes dans des champs dont la plage s'étend de $800 \cdot 10^{-4}$ Vs/m² (800 gauss) à quelques Vs/m² en résonance nucléaire et de quelques Vs/m² à $20 \cdot 10^{-7}$ Vs/m² (20 mgauss) en résonance électronique. Ce travail s'inscrit dans le cadre de ces recherches.

Avant d'entreprendre des mesures pour de très faibles champs de résonance, nous avons effectué des mesures dans une zone telle que le formalisme de Bloch et les développements qu'il a appelés soient applicables à la résonance électronique. En particulier il doit être possible de réaliser des figures de battements en passage rapide. L'expérience montre, en effet, que c'est le cas si les conditions de passage rapide sont réunies.

La résonance paramagnétique dans des champs très faibles, c'est-à-dire d'un ordre de grandeur tel que la largeur de raie est égale au champ de résonance, laisse prévoir certains effets [1] qui ont été depuis étudiés théoriquement et expérimentalement par Garstens et al. et Becker [2, 3, 4, 5]. Les équations proposées par Garstens et Kaplan [4] ont été vérifiées avec un dispositif du type de Purcell permettant de relever la forme des courbes, la détection du signal se faisant suivant l'axe d'émission de la haute fréquence.

Nous avons réalisé des expériences analogues en nous plaçant dans des conditions expérimentales très différentes. Dans ce travail nous vérifions les équations valables suivant l'axe perpendiculaire à l'axe d'émission haute fréquence. Nous

verrons par la suite que ces équations sont différentes de celles calculées pour l'axe d'émission. En effet, suivant cet axe, l'ordonnée de la courbe d'absorption n'est pas nulle pour un champ nul, mais prend la valeur du spectre de relaxation correspondant à la fréquence d'excitation.

Nous avons donc utilisé pour nos mesures un dispositif de Bloch et relevé la forme des courbes avec un lock-in et un enregistreur. Les échantillons étaient du sodium en solution dans l'ammoniac liquide et les expériences ont porté sur la résonance paramagnétique électronique. Les champs étant de l'ordre de 10^{-5} Vs/m², les fréquences sont comprises entre 250 kHz et 60 kHz.

I. 1. RAPPEL DE QUELQUES NOTIONS ET DES ÉQUATIONS DE BLOCH.

Un électron de masse m parcourant une trajectoire circulaire de rayon r à la vitesse v peut être assimilé à un courant d'intensité:

$$I = \frac{ev}{2\pi r}.$$

Ce courant circulaire placé dans un champ magnétique $\vec{H}$ subit un moment mécanique:

$$\vec{M} = [\vec{\mu} \cdot \vec{H}] \quad \vec{\mu} = \frac{\mu_0 e}{2} [\vec{r} \cdot \vec{v}] \quad \begin{matrix} \mu_0 \text{ perméabilité du vide.} \\ \vec{\mu} \text{ moment magnétique} \end{matrix}$$

Le moment cinétique $\vec{\Lambda}$ est égal à:

$$\vec{\Lambda} = m[\vec{r} \cdot \vec{v}].$$

La valeur du quotient $\frac{\vec{\mu}}{\vec{\Lambda}}$ est alors:

$$\frac{\vec{\mu}}{\vec{\Lambda}} = \frac{\mu_0 e [\vec{r} \cdot \vec{v}]}{2m [\vec{r} \cdot \vec{v}]} = \frac{\mu_0 e}{2m} = \gamma' \quad \left[\frac{\text{Vs}^2}{\text{m kg}} \right]$$

γ' est le quotient gyromagnétique. On définit alors:

$$\frac{\vec{\mu}}{\vec{\Lambda}} = \gamma \frac{\mu_0 e}{2m} = \gamma'$$

γ est le rapport gyromagnétique. L'expérience montre que le quotient gyromagnétique peut prendre une valeur « anormale » due au spin de l'électron, soit :

$$\frac{\mu_0 e}{m}$$

donc si nous écrivons :

$$\frac{\vec{\mu}}{\vec{\Lambda}} = \gamma \frac{\mu_0 e}{2m} \quad \gamma = 2.$$

Pour un atome de sodium dont l'électron de valence se trouve dans l'état s , c'est-à-dire $l = 0$, le spin est égal à $1/2$ et pour autant qu'il n'y a pas de couplage avec le noyau de spin $3/2$, l'électron se comportera comme un électron libre.

Calculons alors la fréquence de précession d'un moment magnétique $\vec{M}$ dans un champ $\vec{H}_0$,

$\vec{M}$ étant la polarisation nucléaire,

$\vec{\Lambda}$ le moment cinétique

$$\vec{\omega} = [\vec{M} \cdot \vec{H}_0]$$

et comme

$$\frac{d\vec{\Lambda}}{dt} = [\vec{M} \cdot \vec{H}_0] \quad \vec{M} = \gamma' \vec{\Lambda}$$

on calcule que la fréquence de Larmor est :

$$\omega = \gamma' H_0 \quad \gamma' \left[\frac{m}{As} \right]$$

$$H_0 \left[\frac{A}{m} \right].$$

Si nous calculons ces différentes valeurs en prenant les valeurs de ω et H_0 données par une table [6], on obtient :
pour le proton :

$$\frac{\mu_0 e}{2m} = 60,4 \frac{m}{As}$$

$$\gamma'_p = 336 \frac{m}{As}$$

$$\gamma_p = 5,58$$

pour l'électron:

$$\frac{\mu_0 e}{2m} \simeq 11 \cdot 10^4 \frac{m}{\text{As}}$$

$$\gamma'_e = 22,1 \cdot 10^4 \frac{m}{\text{As}}$$

$$\gamma_e = 2.$$

Le rapport des quotients gyromagnétiques étant:

$$\frac{\gamma'_e}{\gamma'_p} = \frac{\gamma_e \cdot m_p}{\gamma_p \cdot m_e} = 659.$$

En particulier nous voyons qu'à fréquence de résonance égale le champ H_0 sera environ 660 fois plus faible en résonance électronique qu'en résonance nucléaire.

A titre indicatif, à 200 kHz, le champ de résonance classique en résonance électronique est:

$$H_0 = \frac{\omega}{\gamma'} \simeq 5,7 \frac{\text{A}}{m} \left(\frac{71,5}{10^3} \text{Oe} \right) \quad (1.1)$$

Les équations de Bloch donnent une solution correcte des phénomènes observés lorsque le champ d'excitation haute fréquence H_1 est beaucoup plus petit que le champ directeur H_0 et que l'amortissement est exponentiel. Pake et Purcell [7] ont vérifié expérimentalement que le chlorure d'ammonium en poudre donne une raie de résonance de forme gaussienne. Il n'y a pas contradiction avec les équations de Bloch mais ces résultats prouvent seulement que le domaine de validité des équations de Bloch est limité. En particulier, ces équations ne seront plus valables si les champs directeur H_0 et H_1 de la haute fréquence sont d'un ordre de grandeur comparable.

$\vec{H}_0$ étant le champ constant ou variable de façon continue et lente dirigé suivant l'axe des z .

$\vec{H}_1 \cos \omega t$ le champ d'excitation haute fréquence dirigé suivant l'axe des x , nous avons:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma' [\vec{M} \cdot \vec{H}] + \text{termes d'amortissement},$$

$\vec{H}$ étant la résultante des champs $\vec{H}_0$ et $\vec{H}_1$.

Ce qui donne en polarisation circulaire:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma' \left(M_y H_0 + M_z \frac{H_1}{2} \sin \omega t \right) - \frac{M_x}{T_2} \quad (1.2)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma' \left(M_z \frac{H_1}{2} \cos \omega t - M_x H_0 \right) - \frac{M_y}{T_2} \quad (1.3)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma' \left(-M_x \frac{H_1}{2} \sin \omega t - M_y \frac{H_1}{2} \cos \omega t \right) - \frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad (1.4)$$

Les solutions bien connues de ces équations sont:

$$u = \frac{|\gamma'| \Delta \omega \frac{H_1}{2} T_2^2}{1 + (T_2 \Delta \omega)^2 + \gamma'^2 \frac{H_1^2}{4} T_1 T_2} M_0$$

$$v = - \frac{|\gamma'| \frac{H_1}{2} T_2}{1 + (T_2 \Delta \omega)^2 + \gamma'^2 \frac{H_1^2}{4} T_1 T_2} M_0$$

c'est-à-dire, en tenant compte de:

$$M_0 = \chi_0 H_0 \quad \text{et} \quad \gamma' H_0 = \omega_0$$

$$\frac{\chi'}{\chi_0} = \frac{\omega_0 (\omega - \omega_0) T_2^2}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \frac{\gamma'^2 H_1^2 T_1 T_2}{4}}$$

$$\frac{\chi''}{\chi_0} = \frac{\omega_0 T_2}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \frac{\gamma'^2 H_1^2 T_1 T_2}{4}}$$

I. 2. BATTEMENTS.

D'après Jacobsohn et Wangness [8], la forme des signaux d'induction nucléaire dépend d'un paramètre p . En particulier le nombre et la forme des battements qui prolongent le signal principal.

Ce paramètre est défini pour un balayage sinusoïdal et $T_2 < \frac{1}{10}$ de la période de balayage; d'autre part, il faut que

la variation de $\frac{d\Delta\omega}{dt}$ soit négligeable.

Le balayage peut alors être approximé linéairement

$$\Delta\omega = at \quad a = |\gamma'| \left(\frac{dH_0}{dt} \right)_{\text{résonance}}$$

Le paramètre p est défini par:

$$p = a^{\frac{1}{2}} T_2 \quad \text{et} \quad T_2 = \frac{1}{\gamma' \Delta H} \quad \text{donc} \quad p = \frac{1}{\Delta H} \left(\frac{\left(\frac{dH_0}{dt} \right) r}{|\gamma'|} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Nous voyons d'après les courbes calculées par Jacobsohn et Wangness que si le paramètre p est compris entre 1 et 2, le signal principal sera suivi de battements.

I. 3. OBSERVATIONS DE BATTEMENTS EN RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE.

Le rapport des quotients gyromagnétiques de l'électron et du proton étant de 659, à largeur de raie égale, la vitesse de balayage nécessaire en résonance électronique sera aussi 659 fois plus grande qu'en résonance nucléaire pour obtenir la même figure. D'autre part, l'expression de p nous montre que l'on a tout intérêt à choisir ΔH faible.

D'après Hutchison et Pastor [9], il est possible d'obtenir une largeur de raie de l'ordre de 2 A/m (25 mOe) avec une solution de sodium dans l'ammoniac liquide. Cette largeur de raie correspond à un temps de relaxation de $T_2 \cong 2,5 \cdot 10^{-6}$ s. Cette valeur sera d'ailleurs confirmée dans la suite du travail.

En adoptant ces valeurs, nous pouvons calculer la vitesse de balayage nécessaire pour obtenir des figures de battements en résonance paramagnétique électronique.

Pour $p = 1$

$$\frac{dH}{dt} = p (\Delta H)^2 |\gamma'| = 1 \cdot (2)^2 \cdot 22,1 \cdot 10^4 \frac{\text{A}}{\text{ms}} = 8,81 \cdot 10^5 \frac{\text{A}}{\text{ms}}$$

soit

$$8,81 \cdot 10^5 \cdot 1,256 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Vs}}{\text{m}^2 \text{s}} \cong 1,1 \frac{\text{Vs}}{\text{m}^2 \text{s}} \quad \left(11000 \frac{\text{gauss}}{\text{s}} \right).$$

Soit une vitesse de balayage de $1,1 \text{ Vs/m}^2 \text{ s}$ ($11\,000 \text{ gauss/s}$). En admettant une amplitude du champ de balayage de l'ordre de 10^{-4} Vs/m^2 (1 gauss), nous obtenons la valeur suivante de la fréquence:

$$\frac{dH}{dt} = \omega H \cos \omega t \quad \omega = \frac{1,1}{10^{-4}} \text{ s}^{-1} \quad f = 1750 \text{ s}^{-1}$$

soit pour $p = 1,5$

$$f = 2\,630 \text{ s}^{-1}$$

$$1\,750 \text{ s}^{-1} < f < 2\,400 \text{ s}^{-1}.$$

Ces valeurs sont parfaitement réalisables expérimentalement sans nécessiter une installation trop compliquée.

I. 4. CHAMPS UTILISÉS.

Pour une fréquence de l'ordre de 20 MHz, la résonance a lieu pour un champ de l'ordre de $5,7 \cdot 10^2 \frac{\text{A}}{\text{m}}$. ($B = \frac{7,15 \text{ Vs}}{10^4 \text{ m}^2} = 7,15 \text{ gauss}$).

Nous avons donc utilisé un champ à air. Le champ constant ayant été obtenu avec un système de bobines de Helmholtz ayant les caractéristiques suivantes:

$$\eta = 33 \text{ mm}$$

$$\xi = 34 \text{ mm}$$

239 spires par bobine

$$\text{Champ } \frac{13,6 \text{ Vs}}{10^4 \text{ m}^2 \text{ A}}$$

$$\left(13,6 \frac{\text{gauss}}{\text{A}} \right).$$

$$A = 158,5 \text{ mm}$$

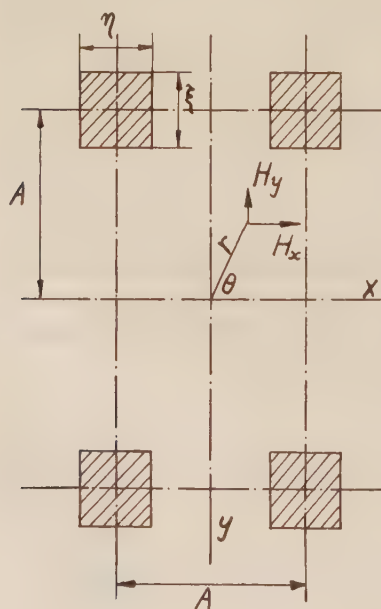


Fig. 1.

Ce champ a été étalonné en résonance nucléaire avec une solution de nitrate de fer dans l'eau et en mesurant la fréquence d'excitation; nous avons obtenu une valeur légèrement différente de celle calculée, soit:

$$\frac{14,0}{10^4} \frac{Vs}{m^2 A} \left(14,0 \frac{\text{gauss}}{A} \right).$$

L'intensité du champ a été calculée par la formule donnée dans la thèse de Béné [10]:

$$H_x = \frac{n i}{10^7 A \mu_0} \left[\frac{16 \pi}{5 \sqrt{5}} \left(1 - \frac{\xi^2}{60 A^2} \right) + \frac{2^5}{5^4} \frac{\pi}{2 \sqrt{5}} \frac{31 \xi^2 - 36 \eta^2}{A^2} \frac{r^2}{A^2} \right. \\ \left. \times (3 \cos^2 \theta - 1) - \frac{2^8 \cdot 3^2}{5^5} \frac{\sqrt{5} \pi}{8} \frac{r^4}{A^4} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \dots \right]$$

$$H_y = \frac{n i}{10^7 A \mu_0} \sin \theta \cos \theta \left[- \frac{2^5}{5^4} \frac{\pi}{2 \sqrt{5}} \frac{31 \xi^2 - 36 \eta^2}{A^2} \frac{r^2}{A^2} + \right. \\ \left. + \frac{2^8 \cdot 3^2}{5^5} \frac{\sqrt{5} \pi}{8} \frac{r^4}{A^4} (28 \cos^2 \theta - 12) \dots \right]$$

$$i \rightarrow [A] \quad A, \xi, \eta \rightarrow [m] \quad \mu_0 = \frac{1,256}{10^6} \frac{Vs}{A m} \quad H_x \rightarrow \left[\frac{A}{m} \right].$$

En négligeant les termes du deuxième ordre, la condition $\frac{\xi}{\eta} = 1,0776$ étant remplie avec une approximation suffisante. Nous pouvons alors calculer les inhomogénéités sur l'axe et dans le voisinage:

$$a) \quad \theta = 0^\circ \quad r = 1 \text{ cm} \quad \frac{\Delta H_x}{H_x} \cong \frac{2}{10^5}$$

$$b) \quad \theta = 0^\circ \quad r = 3 \text{ cm} \quad \frac{\Delta H_x}{H_x} \cong \frac{1,3}{10^3}$$

$$c) \quad \theta = 90^\circ \quad r = 1 \text{ cm} \quad \frac{\Delta H_x}{H_x} \cong \frac{7}{10^6}$$

$$d) \quad \theta = 90^\circ \quad r = 3 \text{ cm} \quad \frac{\Delta H_x}{H_x} \cong \frac{5,6}{10^4}$$

$$e) \quad \theta = 90^\circ \quad r = 5 \text{ cm} \quad \frac{H_y}{H_x} \cong \frac{1,6}{10^4}.$$

Les bobines du champ de balayage ont été réalisées en utilisant un système analogue mais de plus faible diamètre, évitant ainsi la construction d'une importante alimentation en 2 000 cycles.

$$\begin{array}{ll} A = 40 \text{ mm} & 400 \text{ spires par bobine} \\ \xi = 11 \text{ mm} & \frac{\xi}{\eta} = 1,1 \cong 1,0766 \\ \eta = 10 \text{ mm} & \text{champ } \frac{90}{10^4} \frac{V_s}{m^2 A} \left(90 \frac{\text{gauss}}{A} \right). \end{array}$$

Les inhomogénéités sont alors:

a) sur l'axe:

$$\begin{array}{ll} \theta = 0^\circ & r = 1 \text{ cm} \quad \frac{\Delta H_x}{H_x} \cong \frac{4,5}{10^3} \\ \theta = 0^\circ & r = \frac{1}{2} \text{ cm} \quad \frac{\Delta H_x}{H_x} \cong \frac{3}{10^4} \end{array}$$

b) perpendiculairement à l'axe (sens de l'axe de la bobine de détection).

Nous admettrons ici $r = 1 \text{ cm}$, ce qui correspond à la longueur de la bobine de détection et d'excitation.

$$\theta = 90^\circ \quad r = 1 \text{ cm} \quad \frac{\Delta H_x}{H_x} \cong \frac{1,7}{10^3}.$$

Ces bobines sont montées en self du circuit résonnant de l'amplificateur piloté par le générateur à 2 000 cycles.

I. 5. DÉTECTION DU SIGNAL.

Notre dispositif d'excitation haute fréquence et de détection du signal est constitué d'un oscillateur transitron du type décrit par Knoebel et Hahn [11].

Dans un oscillateur transitron, le circuit résonnant commande simultanément les grilles 2 et 3 d'une pentode; on obtient ainsi une résistance négative entre la grille 2 et la cathode. Cette résistance négative est indépendante de la fréquence pour une plage s'étendant pratiquement entre 3 MHz et 100 MHz. Tous les circuits oscillant dans cette bande présentent une impédance suffisante pour osciller sur un transitron équipé d'une 6AS6.

Le premier montage réalisé dans nos laboratoires [12] utilisé pour la détection de la résonance nucléaire en modulation de fréquence a fonctionné à la fréquence de 14,8 MHz, entre autres.

Le circuit oscillant était branché entre les grilles 2 et 3 et la cathode du transitron. D'autre part, il était aussi branché

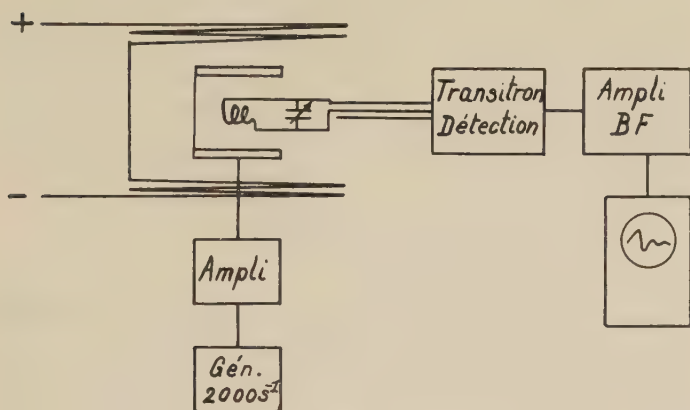


Fig. 2.

directement à la grille de l'amplificateur résonnant de l'étage suivant. L'expérience nous a montré que le couplage entre ce circuit oscillant et le circuit oscillant de l'anode de l'amplificatrice était presque inévitable. Le neutrodynage n'a pas apporté de remède radical. Pour éviter cet inconvénient, nous avons utilisé la lampe du transitron comme lampe de découplage.

Signalons qu'un certain choix s'impose dans la lampe oscillatrice utilisée; en effet, le bruit de fond peut varier d'un facteur 2 à 3 d'une lampe à l'autre.

La conductance du circuit accordé du transitron, en tenant compte de l'effet d'absorption dû à la résonance, est:

$$G = \frac{1 + Q \xi \chi''}{1 + \xi \chi'} \frac{C R_s}{L} \quad \begin{array}{l} \chi = \mu - 1 \\ \chi = \mu_0 \chi \end{array} \quad \begin{array}{l} L \text{ inductance sans échantillon} \\ \xi \text{ facteur de remplissage} \\ Q \text{ coefficient de surtension.} \end{array}$$

On voit que l'effet de la dispersion est négligeable si le coefficient de surtension est de l'ordre de 100 ou plus.

La détection de la HF modulée se faisait avec une double diode montée en doubleuse de tension.

La bobine du circuit transitron est placée dans le champ constant H_0 modulé en 2 000 Hz, et perpendiculaire à celui-ci. Les variations du niveau HF sont amplifiées en HF par l'amplificateur résonnant, détectées puis amplifiées en BF et appliquées aux bornes d'un oscillographe balayé linéairement.

Le balayage du champ H_0 à la fréquence de 2 000 s^{-1} permettant le passage à la résonance était réalisé par un générateur BF Philips pilotant un amplificateur résonnant; les bobines de balayage étant montées en self du circuit oscillant d'anode. L'amplificateur était muni de filtres permettant de limiter le bruit de fond.

I. 6. ÉCHANTILLONS.

Pour cette expérience, les échantillons étaient constitués de tubes de verre scellés, de 8 mm de diamètre et de 7 cm de longueur, remplis au trois quarts environ. Ils étaient obtenus par double distillation de sodium métallique et par condensation de l'ammoniac; l'éprouvette étant refroidie dans un bain de neige carbonique. Le tube est alors soudé. Nous devons remercier ici M. Schmelzer et ses collaborateurs du CERN qui nous ont aimablement mis les échantillons à disposition; notre gratitude va en particulier à M. Opitz qui les a préparés.

L'amplitude du signal dépend fortement de la fraîcheur de l'échantillon. A l'état frais il présente une forte coloration bleue. Cette coloration disparaît après un certain temps, d'ailleurs très variable d'un échantillon à l'autre. La solution étant devenue transparente, on constate la formation d'un dépôt blanchâtre et l'échantillon n'est alors plus utilisable. Toutefois nous avons encore pu détecter un signal au lock-in dans un échantillon pratiquement transparent.

Avec une trop forte concentration de sodium, il se produit un dépôt métallique sur les parois de l'éprouvette, ce qui naturellement le rend impropre à tout usage.

A la température de 20° C, la tension de vapeur saturante est de l'ordre de 10 kg^*/cm^2 . Il faut donc prendre quelques pré-

cautions lors de la manipulation des éprouvettes; en effet, il est évidemment exclu de les recuire et les explosions spontanées ne sont pas rares.

I. 7. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Nous avons observé les figures de battement à la fréquence de 23 MHz. Le signal était aisément observable sur l'écran de l'oscillographe.

Le champ constant était alimenté par des accumulateurs et l'intensité du champ était de $8,2 \cdot 10^{-4}$ Vs/m² (8,2 gauss).

L'amplitude totale de balayage était de $1,1 \cdot 10^{-4}$ Vs/m² (1,1 gauss). La fréquence de balayage de 2 000 s⁻¹.

Les conditions expérimentales sont bien celles prévues par les calculs du paragraphe I. 3 et la figure 3 montre, en effet, l'apparition de battements [13].

Pour des fréquences de Larmor suffisamment élevées, c'est-à-dire pour $\omega_0 T_2 = 360 \gg 1$ et pour une largeur de raie $\Delta H \ll H_0$ nous pouvons transposer directement les théories valables pour la résonance nucléaire à la résonance électronique.

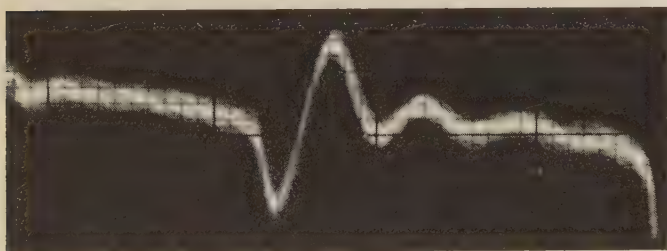


Fig. 3.

I. 8. REMARQUES SUR LA LARGEUR DES RAIES.

J. Kaplan et C. Kittel [14] ont développé un modèle permettant de donner une explication de la très faible largeur de raie des solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac.

Dans ce modèle, l'atome alcalin en solution est ionisé et l'électron de valence libéré est localisé dans des cavités. Ces dernières ont un volume égal à deux à quatre molécules d'ammoniac. Ces électrons enfermés dans ces cavités répondent à l'équilibre suivant:

$$2e \rightleftharpoons e_2 + 0,2eV$$

e_2 représentant une cavité à deux électrons à spins antiparallèles, e représentant deux cavités avec chacune un électron.

D'autre part, les électrons placés dans ces cavités peuvent être considérés comme étant dans l'orbitale des protons des molécules de NH_3 avoisinantes et une bande de conduction existe, son niveau d'énergie étant à 1 eV au-dessus du niveau des cavités.

Le volume d'une solution de métal alcalin dans l'ammoniac est plus grand que le volume de ses constituants et ceci de 43 cm^3 par mole d'électrons. Cette valeur conduit à un volume de $72 \text{ \AA}^3$ par cavité, ce qui est trop faible. Il faut encore tenir compte de l'attraction électrostatique de l'ion Na^+ . Le calcul d'estimation conduit finalement à attribuer à l'électron une cavité de $3,2 \text{ \AA}$ de rayon, soit de $143 \text{ \AA}^3$.

Pour de faibles concentrations la largeur de raie peut être calculée à partir de l'interaction hyperfine des centres e avec les noyaux des molécules en mouvement voisines de la cavité. On ne tient compte que de l'interaction avec les protons, le moment magnétique de N^{14} étant égal au 15% seulement de celui du proton et il y a trois protons pour un atome d'azote.

La largeur de raie calculée par J. Kaplan et C. Kittel est alors de 30 mgauss. L'ordre de grandeur correspond bien aux valeurs observées bien que la théorie, comme le font remarquer les auteurs, n'est qu'une approximation assez hasardeuse.

I. 9. FORME DE LA COURBE D'ABSORPTION POUR $\omega^2 T_2^2 \gg 1$.

Nous avons relevé avec l'oscillateur transitron et un lock-in (voir II. 3) la courbe d'absorption du sodium en solution dans l'ammoniac.

Ces expériences ont été réalisées à la fréquence de 3,52 MHz, c'est-à-dire $\omega T_2 \cong 55$ d'où $c^2 = \omega^2 T_2^2 \gg 1$. A cette fréquence de Larmor correspond un champ de $1,26 \cdot 10^{-4}$ Vs/m² (1,26 gauss).

Le lock-in donnant la dérivée de la courbe (voir II. 4), nous avons superposé à la courbe enregistrée la dérivée d'une courbe d'absorption classique de Lorentz. Le recouvrement est très

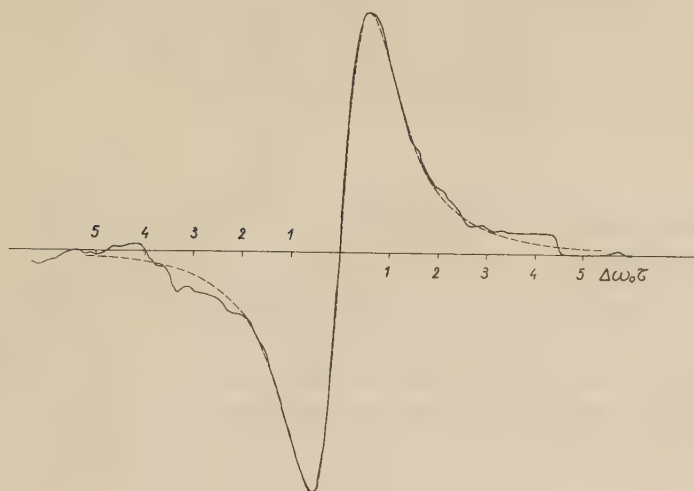


Fig. 4.

Dérivée de l'absorption.
 $f = 3,52$ MHz $\omega T_2 = 55$
 ——— courbe expérimentale.
 - - - - courbe théorique.

bon (fig. 4). La vitesse de défilement du champ H_0 étant connue, on peut mesurer la largeur de raie; nous obtenons $24 \cdot 10^{-7}$ Vs/m² (24 mgauss) entre les maxima de la dérivée (points d'inflexion de la courbe d'absorption). Nous voyons donc que si $\omega^2 T_2^2 \gg 1$, la théorie de Bloch est applicable.

Remarquons ici qu'en toute rigueur il faudrait travailler en modulation de fréquence pour obtenir la courbe de Lorentz. Le relevé au lock-in, tel que nous l'avons réalisé, nécessite une variation lente du champ H_0 permettant de décrire la courbe de résonance; ce champ est lui-même modulé en BF (64 Hz dans notre cas). Si nous examinons l'expression de la dérivée

de l'absorption en modulation de fréquence nous constatons que la position du maximum ne dépend pas de la valeur de l'amplitude du champ d'excitation HF. Il n'en est pas de même pour la dérivée en modulation de champ pour laquelle il nous faut écrire :

$$\frac{d}{dx} \frac{x}{1 + (x - c)^2 + \frac{\alpha^2}{4}} = \frac{1 + c^2 - x^2 + \frac{\alpha^2}{4}}{\left(1 + (x - c)^2 + \frac{\alpha^2}{4}\right)^2} \quad \begin{matrix} x = \omega_0 T_2 \\ c = \omega T_2 \end{matrix} \quad \alpha^2 = \gamma'^2 H_1^2 T_1 T_2 .$$

Cette expression s'annule pour :

$$x^2 = c^2 + 1 + \frac{\alpha^2}{4} .$$

Elle est fonction du champ H_1 , ce qui conduit à la relation suivante :

$$\omega_0 = \frac{1}{T_2} \left(1 + \omega^2 T_2^2 + \frac{\gamma'^2 H_1^2 T_1 T_2}{4} \right)^{\frac{1}{2}} .$$

Il doit donc y avoir un déplacement du maximum du côté des champs élevés ; soit en première approximation :

$$x = c \left(1 + \frac{1}{c^2} + \frac{\alpha^2}{4 c^2} \right)^{\frac{1}{2}} \cong c \left(1 + \frac{1}{2 c^2} + \frac{\alpha^2}{8 c^2} \right)$$

$$\omega_0 = \omega \left(1 + \frac{1}{2 \omega^2 T_2^2} + \frac{1}{8} \left(\frac{H_1}{H_0} \right)^2 \right) .$$

DEUXIÈME PARTIE

FORMES DE COURBES EN RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE VÉRIFICATION DES ÉQUATIONS DE GARSTENS EN CHAMPS TRÈS FAIBLES

II. 1. EQUATIONS DE GARSTENS.

Comme nous l'avons remarqué dans le paragraphe I. 1, les équations de Bloch ne sont plus valables si les champs H_0 et H_1 sont d'un ordre de grandeur comparable. Les équations développées par Garstens et Kaplan [4] sont des équations de Bloch modifiées dans lesquelles on tient compte de ce fait.

Nous donnons ici la solution de ces équations en polarisation linéaire. En effet, le champ HF appliqué l'est suivant un axe et nous ne voyons pas la nécessité d'introduire deux champs tournant en sens opposés, sinon que ce dernier cas risque de faire tomber un terme dans le calcul et de donner une solution incorrecte.

Au même titre que dans les équations de Bloch, un terme d'amortissement a été introduit dans l'équation [1.2] du paragraphe [I. 1], le champ H_1 étant du même ordre de grandeur que le champ H_0 , il faut introduire un terme d'amortissement de même type dans l'équation donnant la dérivée du moment suivant l'axe d'excitation HF. Cette manière de voir est certainement valable si la période du champ sinusoïdal HF est plus grande que le temps de relaxation, ce qui impose $c = \omega T_2 = 2 \frac{\pi}{T} T_2 < 6,28$.

D'autre part, dans les liquides on peut en général poser $T_1 = T_2$ dans les équations de Bloch. Dans les équations de Garstens, un seul temps de relaxation a été introduit. La solu-

tion ne serait d'ailleurs pas bien différente si l'on introduisait T_1 et T_2 (la différence n'apparaîtrait que dans le terme de saturation). On a alors le système d'équations suivant:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma' M_y H_0 - \frac{(M_x - \chi_0 H_1 \cos \omega t)}{\tau} \quad (1.1)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma' M_z H_1 \cos \omega t - \gamma' M_x H_0 - \frac{M_y}{\tau} \quad (1.2)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma' M_y H_1 \cos \omega t - \frac{(M_z - \chi_0 H_0)}{\tau} \quad (1.3)$$

La solution est obtenue en posant:

$$M_x = A_1 \cos \omega t + B_1 \sin \omega t \quad (1.4)$$

$$M_y = A_2 \cos \omega t + B_2 \sin \omega t \quad (1.5)$$

et en admettant que $\overline{M_z}$ est indépendant du temps et en calculant sa valeur moyenne sur un cycle:

$$-\frac{\gamma' H_1}{T} \int_0^T (A_2 \cos^2 \omega t + B_2 \sin \omega t \cos \omega t) dt - \frac{(\overline{M_z} - M_0)}{\tau} = 0 \quad (1.6)$$

$$\overline{M_z} = \chi_0 H_0 - \frac{1}{2} \gamma' H_1 A_2 \tau \quad (1.7)$$

Il n'y a donc pas d'hypothèses particulières sur la symétrie des coefficients A_1 , A_2 , B_1 , B_2 comme c'était le cas pour les équations de Bloch.

En substituant (1.4), (1.5) et (1.7) dans (1.1), (1.2) et en posant:

$$\omega_0 \tau = x \quad \omega \tau = c \quad \alpha^2 = \gamma'^2 H_1^2 \tau^2$$

En effet, $\omega_0 = \gamma' H_0$ et dans notre expérience H_0 est variable de façon continue, la pulsation de la HF étant maintenue constante. On obtient alors le système d'équations suivant:

$$-c A_1 + B_1 - x B_2 = 0 \quad (1.8)$$

$$-c A_2 + x B_1 + B_2 = 0 \quad (1.9)$$

$$A_1 - x A_2 + c B_1 = \chi_0 H_1 \quad (1.10)$$

$$x A_1 + \left(\frac{\alpha^2}{2} + 1\right) A_2 + c B_2 = \chi_0 x H_1 \quad (1.11)$$

(1.10) donne

$$B_1 = \frac{\chi_0 H_1 - A_1 + x A_2}{c}$$

en substituant dans (1.8) et (1.9) on obtient:

$$-A_1 \left(c + \frac{1}{c}\right) + A_2 \frac{x}{c} + \frac{\chi_0 H_1}{c} - x B_2 = 0 \quad (1.8')$$

$$-A_1 \frac{x}{c} + A_2 \left(\frac{x^2}{c} - c\right) + \frac{\chi_0 H_1 x}{c} + B_2 = 0 \quad (1.9')$$

En éliminant A_1 de (1.8') et (1.9') on obtient:

$$A_2 = \frac{\frac{B_2}{c} (c^2 + x^2 + 1) + \chi_0 H_1 x}{c^2 - x^2 + 1} \quad (1.12)$$

En éliminant A_2 de (1.8') et (1.9') on obtient:

$$A_1 = \frac{B_2 \frac{x}{c} (x^2 - c^2 + 1) + \chi_0 H_1}{c^2 - x^2 + 1} \quad (1.13)$$

A_1 et A_2 substitués dans (1.11) conduit alors à

$$\frac{B_2}{H_1} = \chi_0 \frac{cx \left[c^2 - x^2 - 1 - \frac{\alpha^2}{2} \right]}{[1 + (x - c)^2][1 + (x + c)^2] + \frac{\alpha^2}{2} (c^2 + x^2 + 1)} \quad (1.14)$$

Expression donnant la dispersion suivant l'axe perpendiculaire à l'axe d'émission HF.

En substituant cette valeur dans (1.12) on obtient:

$$\frac{A_2}{H_1} = \chi_0 \frac{2 x c^2}{[1 + (x - c)^2][1 + (x + c)^2] + \frac{\alpha^2}{2} (c^2 + x^2 + 1)} \quad (1.15)$$

Expression donnant l'absorption suivant l'axe perpendiculaire à l'axe d'émission.

En rétablissant les notations habituelles:

$$\chi' = \frac{B_2}{H_1} = \chi_0 \frac{\omega \omega_0 \tau^2 \left[\omega^2 \tau^2 - \omega_0^2 \tau^2 - 1 - \frac{\gamma'^2 H_1^2 \tau^2}{2} \right]}{[1 + \tau^2 (\omega_0 - \omega)^2][1 + \tau^2 (\omega_0 + \omega)^2] + \frac{\gamma'^2 H_1^2 \tau^2}{2} (\omega^2 \tau^2 + \omega_0^2 \tau^2 + 1)} \quad (1.14')$$

$$\chi'' = \frac{A_2}{H_1} = \chi_0 \frac{2 \omega_0 \omega^2 \tau^3}{[1 + \tau^2 (\omega_0 - \omega)^2][1 + \tau^2 (\omega_0 + \omega)^2] + \frac{\gamma'^2 H_1^2 \tau^2}{2} (\omega^2 \tau^2 + \omega_0^2 \tau^2 + 1)} \quad (1.15')$$

Pour l'axe d'émission on obtient:

$$\chi' = \frac{A_1}{H_1} = \chi_0 \frac{c^2 + x^2 + 1 + \frac{\alpha^2}{2} + x^2 \left(x^2 + 1 + \frac{\alpha^2}{2} - c^2 \right)}{[1 + (x - c)^2][1 + (x + c)^2] + \frac{\alpha^2}{2} (c^2 + x^2 + 1)}$$

$$\chi'' = \frac{B_1}{H_1} = \chi_0 \frac{c \left(c^2 + x^2 + 1 + \frac{\alpha^2}{2} \right)}{[1 + (x - c)^2][1 + (x + c)^2] + \frac{\alpha^2}{2} (c^2 + x^2 + 1)}.$$

Ces équations se ramènent d'ailleurs à celles de Bloch en posant:

$$[1 + (x - c)^2][1 + (x + c)^2] \cong 1 + 4c^2 + 4c^2(x - c)^2 \cong 4c^2(1 + (x - c)^2) \quad c^2 \gg 1$$

$$\frac{\chi''}{\chi_0} = \frac{2xc^2}{4c^2(1 + (x - c)^2)} = \frac{1}{2} \frac{x}{1 + (x - c)^2}$$

avec le terme de saturation:

$$\frac{\alpha^2}{2} (c^2 + x^2 + 1) \cong \alpha^2 c^2$$

donc

$$\frac{\chi''}{\chi_0} = \frac{1}{2} \frac{x}{1 + (x - c)^2 + \frac{\alpha^2}{4}}$$

de même pour la dispersion :

$$c x \left[c^2 - x^2 - 1 - \frac{\alpha^2}{2} \right] \cong c x (c - x) (c + x) \cong 2 c^2 x (c - x)$$

$$\frac{\chi'}{\chi_0} = \frac{2 c^2 x (c - x)}{4 c^2 (1 + (x - c)^2)} = \frac{1}{2} \frac{x (c - x)}{1 + (x - c)^2}.$$

Ce sont bien là les résultats de Bloch à un facteur $1/2$ près, l'amplitude du champ HF étant définie différemment dans les deux cas.

Les figures 5, 6, 7, 8 et 9 donnent les courbes de Garstens et Kaplan calculées pour quelques valeurs de $\omega\tau$; on remarquera en particulier que pour $\omega\tau = 1,0$ la courbe de dispersion reste négative et que le champ HF déforme notablement la courbe. Pour $\omega\tau = 0,9$ nous remarquerons que l'amplitude de la courbe de dispersion n'est pas modifiée de façon notable par l'intensité du champ HF, mais la pente à l'origine varie considérablement (fig. 9). Avec un appareil permettant d'enregistrer la dérivée de la courbe, il faut donc s'attendre dans ce dernier cas à voir l'amplitude du signal croître au voisinage du champ nul lorsque l'intensité du champ HF augmente.

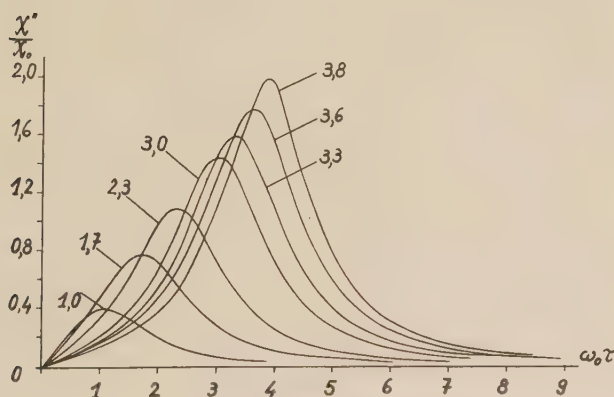


Fig. 5.

Absorption Garstens.

$$\frac{\alpha^2}{2} \cong 0 \quad \text{Paramètre } \omega\tau \quad \omega = \text{pulsation de la HF.}$$

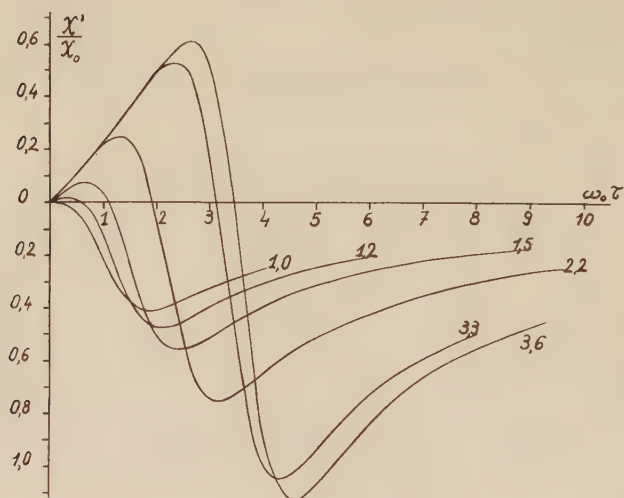


Fig. 6.

Dispersion Garstens.

$\frac{\alpha^2}{2} \cong 0$ Paramètre $\omega\tau$ ω = pulsation de la HF.

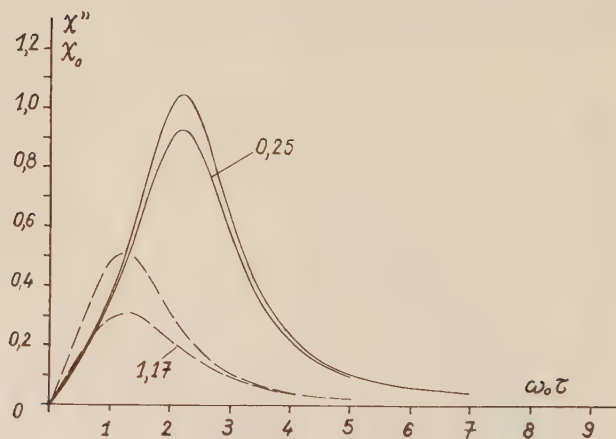


Fig. 7.

Absorption Garstens.

— courbes à 150 kHz $\omega\tau = 2,2$
 - - - courbes à 80 kHz $\omega\tau = 1,2$.

Pour chaque cas: courbe non saturée et courbes avec paramètre $\frac{\alpha^2}{2}$.

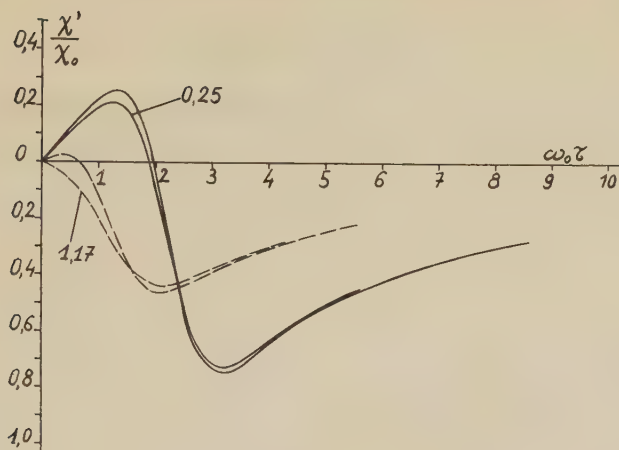


Fig. 8.

Dispersion Garstens.

— courbes à 150 kHz $\omega\tau = 2,2$
 - - - courbes à 80 kHz $\omega\tau = 1,2$

Pour chaque cas: courbe non saturée et courbes avec paramètre $\frac{\alpha^2}{2}$.

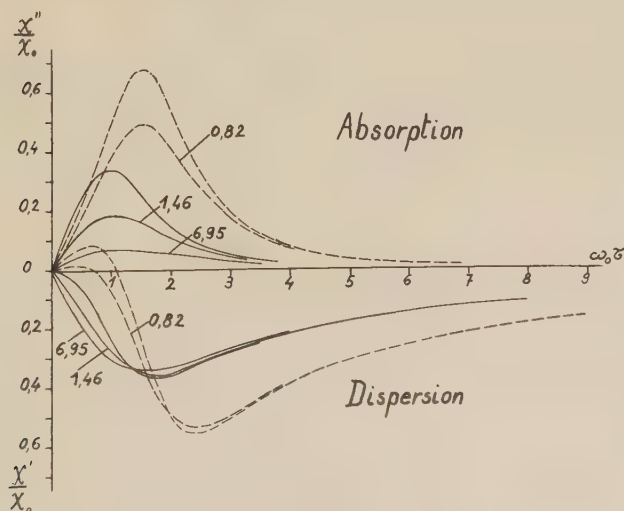


Fig. 9.

Courbes de Garstens.

- - - courbes à 100 kHz $\omega\tau = 1,5$
 — courbes à 61 kHz $\omega\tau = 0,9$

Pour chaque cas: courbe non saturée et courbes avec paramètre $\frac{\alpha^2}{2}$.

II. 2. ENREGISTREMENT ET TYPES DE SIGNAUX.

Notre système étant du type de Bloch, la détection des signaux se fait suivant un axe perpendiculaire à l'axe d'émission HF. Le couplage existant entre les bobines d'émission et la bobine de détection du signal induit une tension dans le circuit de réception. Ce couplage est dû à un manque de symétrie de l'ensemble. L'expérience montre que la différence de phase entre l'onde porteuse induite et la tension d'excitation peut être modifiée en modifiant le couplage par inclinaison des bobines d'émission par rapport à la bobine de réception.

Les bobines d'émission sont montées en self d'un circuit résonnant et sont accordées en premier lieu. Les circuits résonnants de la réception sont alors accordés en mesurant la tension aux bornes de la détectrice de l'amplificateur HF (voir II. 3) et en l'amenant à sa valeur maximum. Les modifications de couplage nécessaires pour faire varier les phases relatives des deux tensions n'entraînent pas de retouche de l'accord des circuits résonnants.

La composition du signal reçu doit dépendre de la différence de phase entre la tension d'excitation et la tension induite que nous appelons onde porteuse L . En effet, en appelant A l'amplitude du signal d'absorption et D l'amplitude du signal de dispersion, on obtient suivant l'axe perpendiculaire à l'axe d'émission :

$$M_y = A_2 \cos \omega t + B_2 \sin \omega t$$

la largeur de balayage du lock-in étant suffisamment petite, Ω la fréquence de balayage, k_1 et k_2 les pentes

$$\begin{aligned} S = & (A_2 (\omega_0 \tau) + k_1 \Delta \omega_0 \tau \sin \Omega t) \cos \omega t + (B_2 (\omega_0 \tau) + \\ & + k_2 \Delta \omega_0 \tau \sin \Omega t) \sin \omega t + L \cos (\omega t - \varphi) = \\ & (A_2 (\omega_0 \tau) + k_1 \Delta \omega_0 \tau \sin \Omega t + L \cos \varphi) \cos \omega t + \\ & (B_2 (\omega_0 \tau) + k_2 \Delta \omega_0 \tau \sin \Omega t + L \sin \varphi) \sin \omega t = \\ & (A'_2 + L \cos \varphi) \cos \omega t + (B'_2 + L \sin \varphi) \sin \omega t \end{aligned}$$

si $\varphi = 0^\circ$

$$|S| = [(A'_2 + L)^2 + B'^2_2]^{\frac{1}{2}}$$

$$A'_2 \text{ et } B'_2 \ll L$$

$$|S| = L \left[1 + \frac{2A'_2}{L} + \frac{A'^2_2 + B'^2_2}{L^2} \right]^{\frac{1}{2}} \cong L + A'_2$$

après détection

$$|S'| \cong k_1 \Delta \omega_0 \tau \sin \Omega t$$

pour une phase quelconque

$$|S'_y| \cong k_1 \Delta \omega_0 \tau \sin \Omega t \cos \varphi + k_2 \Delta \omega_0 \tau \sin \Omega t \sin \varphi .$$

Dans notre cas nous avons enregistré des dérivées de signaux; il est clair que l'intégration conduit au même résultat. Il faut donc s'attendre à obtenir une composition des signaux d'absorption et de dispersion si le déphasage n'est pas de 0° ou 90° exactement. Pour un déphasage de l'ordre de 10° nous aurons la composition suivante:

$$\sin 10^\circ \cong 0,174 \qquad \cos 10^\circ \cong 0,985$$

donc

$$15\% \text{ de dispersion, } 85\% \text{ d'absorption}$$

Un déphasage de 20° entraîne:

$$27\% \text{ de dispersion et } 73\% \text{ d'absorption.}$$

II. 3. APPAREILS.

Nous avons utilisé le même champ magnétique directeur que pour l'expérience précédente (I. 4). Mais cette fois il était nécessaire de compenser le champ magnétique terrestre dans le laboratoire. En effet, le calcul du (I. 4) nous montre que le champ H_0 correspondant à une fréquence de Larmor plus petite que 250 kHz est plus faible que le champ terrestre. Notre but étant de relever la forme des courbes en passant par la valeur nulle du champ directeur H_0 , il est donc évident qu'il faut compenser le champ terrestre.

Les bobines de Helmholtz sont orientées dans le champ du laboratoire. Ceci a été réalisé avec une boussole placée à la hauteur de l'échantillon; l'orientation est assurée à deux ou trois degrés près. Dans le plan vertical, nous avons utilisé une

boussole d'inclinaison. Remarquons toutefois que nous n'avons pas enregistré de déformations notables du signal pour une variation de 5° autour de l'orientation que nous avons adoptée. Les bobines du champ directeur sont munies d'un axe et d'une vis d'appui permettant de faire varier aisément l'inclinaison.

La tête de mesure comprenant les bobines d'excitation et la bobine de détection du signal est entièrement construite en plexiglas.

Les bobines excitatrices montées en système de Helmholtz ont les caractéristiques suivantes:

diamètre 90 mm; 6 couches de 7 spires par bobine en fil divisé.

L'alimentation se fait par un câble coaxial.

Il est nécessaire de connaître la valeur de la self de ces bobines pour calculer l'intensité du champ HF à partir de la mesure de la tension aux bornes. Malheureusement l'ensemble bobines et câble d'alimentation avaient une résonance propre au voisinage de 400 kHz. La mesure des impédances réelles et imaginaires a été effectuée avec un pont d'impédance Cambridge dans une bande s'étendant de 0,05 MHz à 1 MHz. Les valeurs obtenues pour la self, sa résistance série la capacité parallèle et la résistance parallèle nous ont permis de vérifier les mesures relevées aux fréquences inférieures à 400 kHz; ces dernières étant relevées directement au voltmètre et à l'ampèremètre. Le recouvrement est alors excellent. La self est de $0,888 \cdot 10^{-3}$ H.

La bobine de détection du signal est placée au centre des deux systèmes de Helmholtz et a les caractéristiques suivantes: longueur 30 mm, diamètre 39 mm, bobinée avec 6 couches de 40 tours de fil divisé. Son coefficient de surtension est de 150 à la fréquence de 150 kHz et de 100 à la fréquence de 60 kHz. Elle est branchée à l'amplificateur HF de haute sélectivité par l'intermédiaire d'un câble coaxial et elle est montée en self du circuit résonnant de grille de la première lampe.

L'amplificateur HF est constitué d'un premier étage avec une 6AK5 avec le circuit résonnant précédent dans la grille. Le deuxième étage est aussi équipé d'une 6AK5 avec circuit résonnant dans l'anode. La détection est réalisée avec une

6AL5 montée en doubleuse de tension. Une 6AK5 équipe l'étage BF suivant. Coefficient d'amplification maximum 700 environ.

Le signal modulé est alors amplifié en BF par un amplificateur dont le gain maximum est de 1000 environ.

L'étage suivant est constitué d'un lock-in type détecteur de phase à balayage BF. Coefficient d'amplification maximum

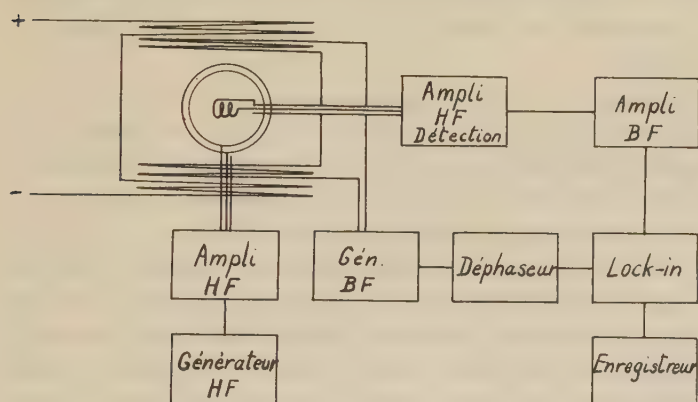


Fig. 10.

300 environ. Les schémas de ces deux derniers appareils nous ont été aimablement communiqués par Cl. Manus et sont entièrement décrits dans sa thèse [15].

La modulation du champ H_0 en BF et celle du lock-in sont réalisées avec un générateur BF Férisol type C 302.

Le signal est alors relevé par un enregistreur Philips type PR 2200 A/21 équipé d'un moteur permettant de dérouler le papier à la vitesse de 3 600 mm/h (au maximum). Un des nombreux avantages de cet appareil est de fournir un enregistrement suffisamment grand permettant ainsi de l'utiliser directement pour l'intégration graphique (voir II. 6, fig. 11, 12, 13).

Nous avons indiqué à titre d'orientation les coefficients d'amplification maxima de nos appareils; il est clair que lors de nos expériences nous n'avons jamais travaillé avec le maximum d'amplification, mais la gamme ainsi mise à disposition est largement suffisante pour assurer un réglage com-

mode de l'amplitude de l'enregistrement; le rapport signal sur bruit étant déterminant à cet égard. Je pense aussi qu'il n'est pas inutile de faire remarquer ici que pratiquement seul le premier étage doit être particulièrement soigné au point de vue du bruit de fond; les autres ne jouant qu'un rôle assez secondaire à moins qu'ils ne servent de filtres. Nous avons alimenté toute notre installation avec une haute tension stabilisée réglable Philips type GM 4561. La haute tension du dernier étage du lock-in étant fournie par un générateur Heatkit.

D'autre part, nous avons supprimé tous les accumulateurs pour l'alimentation des chauffages et utilisé une alimentation continue stabilisée unique « Nobatron-Sorensen » type E 6/40. Il s'est avéré que le bruit de fond n'était pas augmenté et les ennuis propres aux accumulateurs éliminés.

Le balayage lent du champ directeur est commandé par une résistance constituée de deux cylindres de plexiglas, munis de rainures hélicoïdales, entraînés par un moteur, sur lesquels se déroulait et s'enroulait un fil résistant. Le frotteur mobile, guidé par une tige, est en laiton. Pour autant que les contacts soient propres, cette solution donne entière satisfaction. La non-linéarité du balayage était de 5% pour un passage complet de la résistance; nous n'avons utilisé qu'une partie de cette résistance, donc la linéarité était meilleure.

Comme nous l'avons cité (II. 2), le réglage des phases entre la tension d'excitation et l'onde porteuse se fait par inclinaison des bobines d'excitation. A cet effet, chaque bobine d'excitation repose en trois points qui sont les têtes de vis de plexiglas. Le rappel se faisant par des bracelets élastiques. Les phases étaient comparées sur l'écran d'un oscillographe choisi pour son faible déphasage relatif entre les deux canaux.

II. 4. SIGNAUX DONNÉS PAR LE LOCK-IN.

J.-M. Rocard [16] a rappelé, complété l'étude mathématique et démontré expérimentalement que la modulation BF nécessaire pour ce type de lock-in introduit des raies latérales dont les effets sont différents suivant la valeur de $\Omega\tau$. Ω étant

la pulsation de la BF. En particulier le lock-in donne un signal assimilé à la dérivée de χ' et χ'' si $\Omega\tau \ll 1$. Dans notre cas, la modulation BF a toujours été réalisée à la fréquence de 33 s^{-1} . Le temps de relaxation étant de l'ordre de $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}$, $\Omega\tau = 5,2 \cdot 10^{-4} \ll 1$. D'autre part, l'enregistrement complet d'une courbe se faisait en 3 minutes; les conditions de passage lent sont bien remplies. La largeur de la fenêtre de balayage devant rester petite par rapport à la largeur de la courbe.

Nous enregistrons donc bien un signal proportionnel à la dérivée.

II. 5. ECHANTILLONS.

Pour cette série d'expériences, l'échantillon était un cylindre de verre de 31 mm de diamètre et de 10 cm de longueur. Les difficultés de préparation sont nettement plus grandes que pour les petits échantillons (I. 6) et l'épaisseur du verre étant de 2 mm, une explosion imprévue peut amener quelques ennuis. Les éprouvettes étaient remplies sur une profondeur de 2 à 3 cm. Le tube étant incliné dans la bobine de détection du signal, le coefficient de remplissage est moins bon qu'on ne peut l'obtenir avec un petit échantillon. Le rapport des sections étant de 6, il faut s'attendre à un gain dans le rapport signal sur bruit de fond; des essais comparatifs l'ont d'ailleurs prouvé.

II. 6. DÉPOUILLEMENT DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Une première méthode consistant à dériver la fonction et à calculer cette dérivée pour la comparer directement aux valeurs expérimentales peut être envisagée. Il est clair que le calcul numérique de cette dérivée n'a rien de très engageant; aussi avons nous préféré calculer la fonction et intégrer la courbe enregistrée.

Les figures 11, 12 et 13 donnent l'allure de quelques courbes. Pour chaque fréquence et pour chaque valeur du champ HF les courbes étaient enregistrées deux fois au moins. Pour une fréquence et un champ HF déterminés, deux enregistrements étaient superposés; la courbe moyenne obtenue à partir de cette superposition était utilisée pour l'intégration.

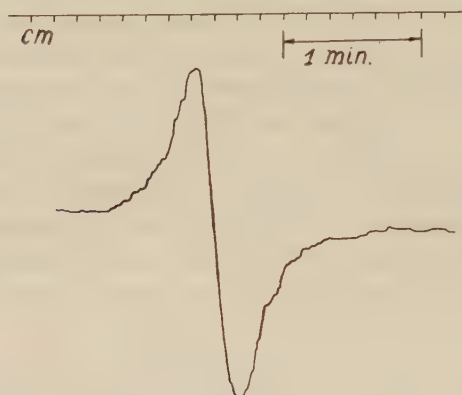


Fig. 11.

Fréquence 244,5 kHz.

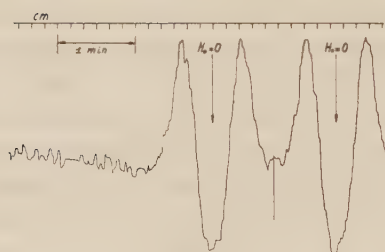


Fig. 12.

Fréquence 100 kHz.

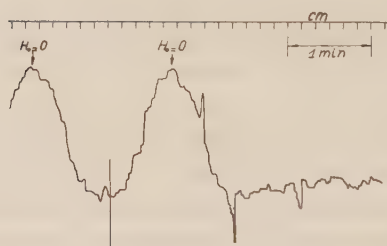


Fig. 13.

Fréquence 61 kHz.

A l'aide d'un planimètre polaire de Ott donnant des nombres proportionnels à la surface dont le contour a été parcouru, nous avons intégré point par point la courbe. Il fallait donc effectuer pour chaque point un tour complet de la surface partielle. Chaque point était intégré deux fois et les points douteux contrôlés séparément; cette méthode peut paraître longue mais elle a l'avantage d'éliminer les erreurs accidentelles. Le bruit de fond de notre appareillage introduisait nécessairement une certaine incertitude sur la position de l'axe des abscisses. Pour tenir compte de ce fait, il faut dans certains cas déplacer après coup l'axe des abscisses; il suffit alors de modifier l'ordonnée des points de la courbe intégrée proportionnellement à l'abscisse. Pratiquement il était possible de déterminer la position du zéro avec une approximation suffisante pour que les corrections à apporter soient faibles ou nulles.

Les valeurs des abscisses en champ (ou $\omega_0 \tau$) sont déterminées directement en mesurant la vitesse de défilement du champ H_0 . Cette vitesse est obtenue en connaissant le champ spécifique de l'aimant et en mesurant le temps nécessaire pour une variation d'intensité correspondant à un passage complet à la résonance.

Le terme de saturation peut être calculé en connaissant la self de la bobine du champ d'excitation et en mesurant la tension aux bornes de ces bobines; sachant qu'elles sont en position d'Helmholtz, l'intensité du champ H_1 peut être calculée.

Malheureusement le paramètre τ n'est pas connu a priori. La concentration de l'échantillon n'est pas connue non plus et n'est mesurable avec certitude que par la destruction de l'échantillon selon la méthode proposée par Hutchison et Pastor[9]. Vu les difficultés de préparation de gros échantillons, nous avons préféré procéder par ajustement sur une courbe et ceci pour une fréquence bien déterminée. Nous avons choisi la courbe d'absorption à la fréquence de 244,5 kHz; en effet, comme le montre la figure 14, la courbe est peu déformée et pratiquement les pentes aux points d'inflexions sont égales. La dérivée présente donc des amplitudes maxima symétriques, ce qui nous permettait de symétriser l'enregistrement. Pour la courbe relevée et cette fréquence, le terme de saturation est

négligeable. En calculant la courbe pour différentes valeurs du temps de relaxation, nous avons recherché le meilleur accord. En calculant alors la courbe de dispersion avec le temps de relaxation précédent, nous avons vérifié que cette courbe relevée à la même fréquence donnait un bon recouvrement.

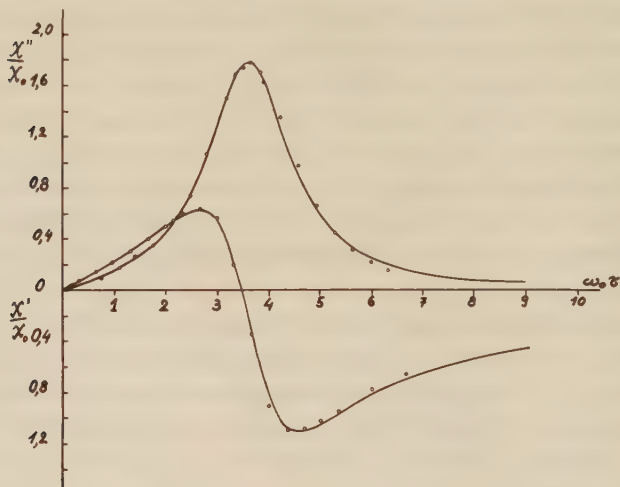


Fig. 14.

Absorption et dispersion.

Fréquence 244,5 kHz $\omega\tau = 3,6$.

— courbe théorique

○ points expérimentaux (courbe intégrée).

$$\frac{\alpha^2}{2} \cong 0 \quad \frac{H_1}{H_0} \cong 0 \quad H_0 = \frac{\omega}{\gamma'}$$

La figure 14 montre que c'est bien le cas. La valeur de τ obtenue par cette méthode est de $2,34 \cdot 10^{-6}$ s en bon accord avec les valeurs données dans la littérature.

D'autre part, à la fréquence de 244,5 kc, la période du champ excitateur est encore de l'ordre du double du temps de relaxation. Le terme d'amortissement étant du même type que le terme introduit dans l'équation selon l'axe des z , on peut admettre que cette hypothèse est encore justifiée.

Toutes les autres courbes ont alors été relevées à des fréquences différentes et plus basses. Les courbes théoriques ont été calculées avec la valeur du temps de relaxation constante

et égale à $2,34.10^{-6}$ s. Les courbes sont calculées en fonction de $x = \omega_0 \tau$. $\omega_0 = \gamma' H_0$, H_0 champ directeur variable de façon continue et lente. La valeur numérique de $\omega_0 \tau$ est calculable puisque nous connaissons la vitesse de défilement du champ H_0 .

La position du zéro sur l'axe des abscisses est déterminée par symétrie sur l'enregistrement. Les courbes calculées et expérimentales sont ajustées sur l'amplitude maximum seulement; il faut alors obtenir un bon recouvrement. La proportion de mélange absorption et dispersion (voir II. 2) n'est pas connue a priori. Il faut donc procéder par tâtonnements. Il s'avère qu'il est impossible d'obtenir un bon recouvrement, et ceci quelles que soient les proportions choisies, si l'on ne tient pas compte du terme de saturation; d'autre part, en tenant compte de ce dernier terme, le recouvrement satisfaisant n'est possible que pour une proportion bien définie amenant un accord convenable sur toute la courbe, tant au point de vue des abscisses déterminées par la vitesse de défilement que du rapport des amplitudes dans les courbes de dispersion, par exemple.

Nous remarquerons que les courbes ont été relevées pour des valeurs très différentes de la fréquence et pour des valeurs différentes du terme de saturation.

Nous constatons qu'il est possible de donner une interprétation correcte de la forme des courbes observées en fonction du temps de relaxation unique et constant, de la fréquence et du terme dépendant de l'intensité du champ HF. Ceci est en particulier vrai pour les courbes ne présentant que peu de mélange; figures 15, 16, 17, 19.

Notre installation permettait encore d'enregistrer des courbes à des fréquences encore plus basses; nous n'avons pas jugé utile de le faire, attendu que les déformations caractéristiques observées vérifient suffisamment bien la théorie de Garstens dans les champs faibles.

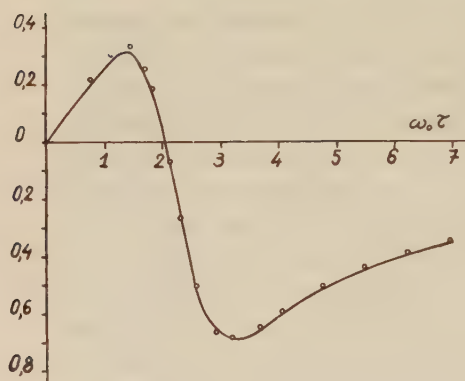


Fig. 15.

Fréquence 150 kHz
 $\omega \tau = 2,2$.
 Composition: 91% D + 9% A.
 ——— courbe théorique
 o points expérimentaux.
 $\frac{\alpha^2}{2} \cong 0 \quad \frac{H_1}{H_0} \cong 0$

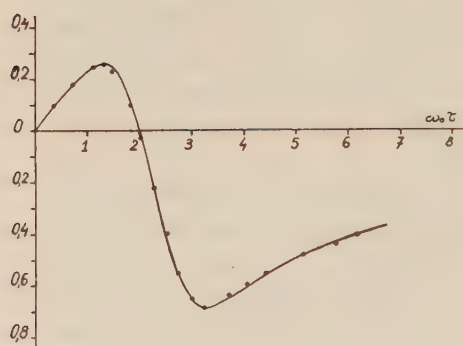


Fig. 16.

Fréquence 150 kHz
 $\omega \tau = 2,2$.
 Composition: 91% D + 9% A.
 ——— courbe théorique
 o points expérimentaux.
 $\frac{\alpha^2}{2} = 0,25 \quad \frac{H_1}{H_0} = 0,33$

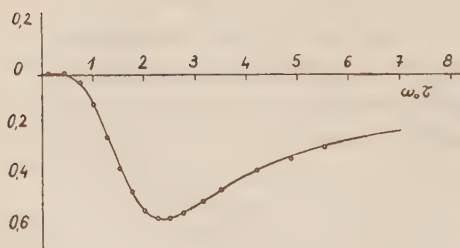
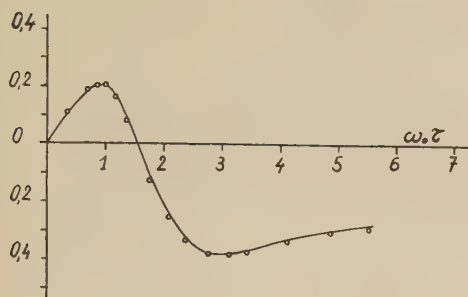


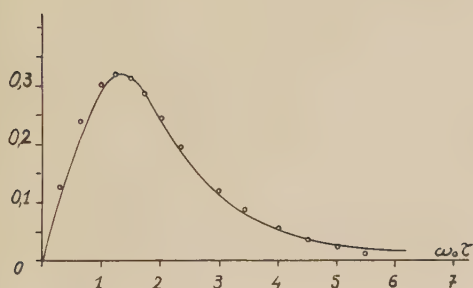
Fig. 17.

Fréquence 100 kHz
 $\omega \tau = 1,5$.
 Composition: 91% D + 9% A.
 ——— courbe théorique
 o points expérimentaux.
 $\frac{\alpha^2}{2} = 0,82 \quad \frac{H_1}{H_0} = 0,86$



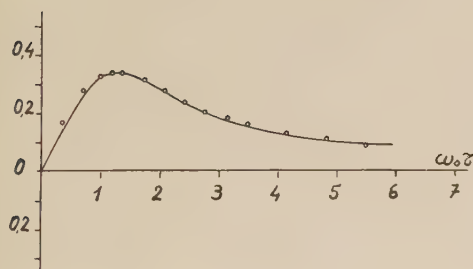
Fréquence 100 kHz
 $\omega\tau = 1,5$.
 Composition: 41% A + 59% D.
 ——— courbe théorique
 ○ points expérimentaux.
 $\frac{\alpha^2}{2} = 0,82 \quad \frac{H_1}{H_0} = 0,86$

Fig. 18.



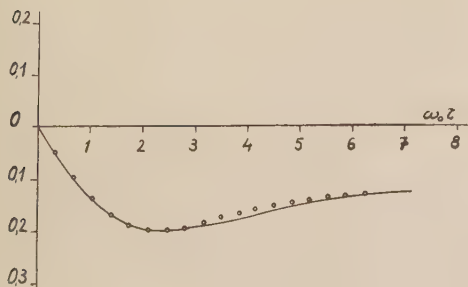
Fréquence 80 kHz
 $\omega\tau = 1,2$.
 Composition: 95% A — 5% D.
 ——— courbe théorique
 ○ points expérimentaux.
 $\frac{\alpha^2}{2} = 1,17 \quad \frac{H_1}{H_0} = 1,3$

Fig. 19.



Fréquence 61 kHz
 $\omega\tau = 0,9$.
 Composition: 67% A — 33% D.
 ——— courbe théorique
 ○ points expérimentaux.
 $\frac{\alpha^2}{2} = 1,46 \quad \frac{H_1}{H_0} = 1,9$

Fig. 20.



Fréquence 61 kHz
 $\omega\tau = 0,9$.
 Composition: 71% A + 29% D.
 ——— courbe théorique
 ○ points expérimentaux.
 $\frac{\alpha^2}{2} = 6,95 \quad \frac{H_1}{H_0} = 4,15$

Fig. 21.

II. 7. CONCLUSIONS.

L'observation de battements en résonance paramagnétique électronique et le relevé des formes de courbes d'absorption pour des valeurs de $\omega^2 \tau^2 = c^2 \gg 1$ conduit comme prévu aux courbes connues et explicables par la théorie de Bloch; tout au moins en ce qui concerne la forme des courbes d'absorption. Nous savons que cette théorie n'est plus valable si les champs H_0 et H_1 sont d'un ordre de grandeur comparable, c'est-à-dire pratiquement si les observations sur le sodium en solution dans l'ammoniac se font dans des champs constants H_0 de l'ordre de deux à trois fois la largeur de raie. Garstens et Kaplan [4] ont proposé une théorie très simple directement dérivée de la théorie de Bloch. Ils ont vérifié à 16,9 MHz et pour de faibles champs HF que les courbes de dispersion relevées suivant l'axe d'émission sont bien explicables par leur théorie. Les substances soumises à l'essai étaient du diphényle picryle hydrazile ($\omega\tau = 5,9$, $\tau = 0,06 \cdot 10^{-6}$ s) et du tri-p-nitro phényle méthyle ($\omega\tau = 19,2$, $\tau = 0,18 \cdot 10^{-6}$ s). Nous avons vérifié les équations proposées pour l'axe perpendiculaire à l'axe d'émission HF. Le choix de la substance soumise à l'expérience permet d'effectuer des mesures dans des champs de résonance très faibles, dans notre cas de $8,8 \cdot 10^{-6} \frac{Vs}{m^2}$ à $2,18 \cdot 10^{-6} \frac{Vs}{m^2}$ et de vérifier ainsi que cette théorie est valable pour des champs très faibles. La faible valeur de $\omega\tau$, dans notre cas de 3,6 à 0,9, permet de « saturer » facilement la raie et de vérifier que le terme de saturation joue bien le rôle qui lui est assigné par la théorie.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué à l'Institut de Physique de l'Université de Genève.

Je tiens à remercier vivement M. le professeur R.-C. Extermann, Directeur de l'Institut de Physique, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ces recherches, pour l'appui qu'il nous a fourni et pour les moyens mis à notre disposition.

J'adresse mes vifs remerciements à M. le professeur G. Béné qui nous a guidé et dirigé dans ce travail, dont il nous avait proposé le sujet.

Toute ma gratitude va à mon collègue et ami D. Roux avec qui ce travail a été réalisé en étroite collaboration.

*Université de Genève.
Institut de Physique.*

BIBLIOGRAPHIE

1. BÉNÉ, G. et R.-C. EXTERMANN, *Arch. des Sc.*, Genève, **4**, 1951, p. 436.
 2. GARSTENS, *Phys. Rev.*, **93**, 1954, p. 1238.
 3. —, SINGER et RYAN, *Phys. Rev.*, **96**, 1954, p. 53.
 4. — et KAPLAN, *Phys. Rev.*, **99**, 1955, p. 459.
 5. BECKER, *Phys. Rev.*, **99**, 1955, p. 1681.
 6. Varian Associates, n. m. r., tables.
 7. PAKE et PURCELL, *Phys. Rev.*, **74**, 1948, p. 1184.
 8. JACOBSON et WAGNESS, *Phys. Rev.*, **73**, 1948, p. 942.
 9. HUTCHISON, C. et PASTOR, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1953, p. 1959.
 10. BÉNÉ, G., thèse, *Helvetica Phys. Acta*, XXIV, **4**, 1951, p. 367.
 11. KNOEBEL et HAHN, *Rev. of Sc. Instr.*, **22**, 1951, p. 904.
 12. FISCHER, G., *Arch. des Sc.*, Genève, **7**, fasc. 5, 1954, p. 397.
 13. BEELER, R., D. ROUX, G. BÉNÉ, *C. R. Ac. Sc.*, Paris, **241**, 1955, p. 472.
 14. KAPLAN, J. et C. KITTEL, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1953, p. 1429.
 15. MANUS, Cl., thèse, Lausanne et *Arch. des Sc.*, Genève, **9**, fasc. 4, 1956, p. 345.
 16. ROCARD, J.-M., *Arch. des Sc.*, Genève, **9**, fasc. 3, 1956, p. 237.
-

